

Avaliação de erosão a quente de concretos refratários para calcinadores de leito fluidizado

(Hot erosion evaluation of fluid flash calciner refractory castables)

L. R. G. Gonçalves, V. C. Pandolfelli

Grupo de Engenharia de Microestrutura de Materiais - GEMM, Departamento de Engenharia de Materiais - DEMa, Universidade Federal de S. Carlos - UFSCar, S. Carlos 13565-905
lidiaufscar@yahoo.com.br; vicpando@power.ufscar.br

Resumo

Revestimentos refratários são severamente solicitados pela erosão causada por partículas que se movem pneumáticamente através de vasos e dutos em calcinadores de leito fluidizado. Esse tipo de desgaste constitui um fator chave para a degradação do revestimento desse equipamento. Consequentemente, o desempenho desses refratários tem um efeito imediato no lucro da empresa, uma vez que paradas para reparos tem um impacto direto no cronograma operacional e nos custos de manutenção da unidade produtiva. Apesar da temperatura de operação dos calcinadores variar entre 200 e 1250 °C, a resistência a erosão, que é uma das principais propriedades selecionadas para avaliar materiais usados nessa aplicação, geralmente é medida somente à temperatura ambiente. Porém, esse tipo de avaliação não representa fielmente as condições de operação. Portanto, é necessário um estudo mais realista na tentativa de encontrar alguma relação entre a severidade de erosão e a temperatura. Visando alcançar esse objetivo, o presente trabalho apresenta o desenvolvimento e aplicação de um equipamento de erosão à quente para avaliação de concretos refratários para calcinadores de leito fluidizado.

Palavras-chave: refratários, erosão a quente.

Abstract

Refractory linings are heavily damaged by the erosion caused by particles moving pneumatically through vessels and pipes in fluid flash calciners. This sort of wearing constitutes one of the key factors for equipment lining degradation. Consequently, the performance of materials has an immediate effect on a company's profit, as each maintenance call has a direct impact on the operational schedule and costs. Although the operation temperature of the calciners ranges from 200 up to 1250 °C, the erosion resistance, which is one of the main properties selected to evaluate the materials used in this application, is mostly measured only at room temperature. Nevertheless, this sort of evaluation does not represent the actual working environment. Therefore, it is worth studying this subject in more depth in order to find out some relationship between the severity of erosion and the temperature. In order to reach this target, the present work comprises the development and application of hot erosion equipment concerning the evaluation of refractory castables for fluid flash calciners.

Keywords: refractories, hot erosion.

INTRODUÇÃO

O processo de calcinação na indústria do alumínio consiste na transformação de hidróxido de alumínio $[Al(OH)_3]$ em óxido de alumínio (Al_2O_3) . O equipamento que atualmente tem sido mais utilizado para este fim é o calcinador de leito fluidizado, constituído basicamente por vasos e dutos revestidos com materiais refratários densos e isolantes. Esse revestimento é constantemente solicitado devido às condições de operação do equipamento, que envolvem temperaturas na faixa de 200 a 1250 °C e desgaste por partículas com elevada dureza transportadas com velocidade que atingem até 60 m/s. Assim, o mecanismo de desgaste mais crítico para esses refratários é a erosão a quente [1].

Devido ao fato do desgaste do revestimento refratário ser um dos principais motivos da necessidade de paradas para manutenção dos calcinadores, o que resulta na interrupção

de todo o processo produtivo por um longo tempo, a aplicação de refratários com alto desempenho é essencial para minimizar perdas no lucro da indústria do alumínio. Neste contexto, periodicamente são realizados processos de qualificação de materiais refratários para tal aplicação na tentativa de escolher aqueles com melhor relação custo/benefício, visando aumentar a vida útil do revestimento e, como resultado, maximizar o intervalo de tempo entre as paradas para manutenção. Entretanto, nesses processos, apesar da temperatura de trabalho do calcinador atingir até 1250 °C, a severidade do desgaste por erosão é medida somente por meio de ensaios realizados em temperatura ambiente. Adicionalmente, na tentativa de prever o desempenho desses materiais nas condições de operação, ou seja, em temperaturas elevadas, é usada uma suposta correlação direta entre o módulo de ruptura a quente e a resistência a erosão naquela temperatura [2].

Além do desgaste por erosão ser considerado crítico quando a velocidade das partículas supera 36 m/s, o dano pode ser intensificado quando associado ao choque térmico [3]. Ambas as condições são observadas durante a operação em calcinadores de leito fluidizado. A literatura mostra também que a taxa de erosão pode ser influenciada por diversos parâmetros, como algumas características do fluido (viscosidade, densidade e reatividade química), características das partículas abrasivas (forma, tamanho, densidade de carregamento e velocidade) e pela microestrutura, tenacidade e dureza do material alvo [3]. No entanto, no presente trabalho todos esses parâmetros foram mantidos constantes na tentativa de analisar a relação entre o desgaste erosivo e a temperatura, uma vez que para a aplicação em questão o desgaste erosivo ocorre em temperaturas elevadas.

A literatura apresenta uma correlação indireta entre o desgaste por erosão e a temperatura, que pode ser observada analisando-se o comportamento do material em função da sua taxa de erosão com a variação do ângulo de impacto durante o ensaio. Em temperatura ambiente, o mecanismo de erosão é distinto para materiais frágeis e dúteis. No primeiro caso, o desgaste é associado com a iniciação e propagação de trincas, enquanto no segundo, a remoção do material ocorre devido ao lascamento do material. Esses mecanismos resultam em diferentes taxas de erosão de acordo com o ângulo de impacto, como mostrado na Fig. 1 [4, 5].

Com relação à dependência da taxa de erosão com a temperatura, Wiederhorn, analisando um concreto refratário com 95% de alumina (ligado com cimento de aluminato de cálcio), mostrou que mesmo um material frágil, pode

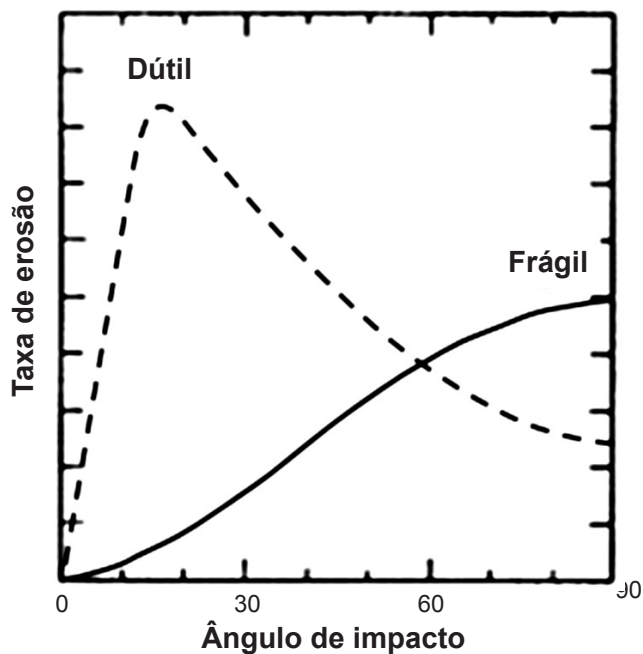


Figura 1: Relação entre taxa de erosão e ângulo de impacto para materiais frágeis e dúteis [4].

[Figure 1: Erosion rate versus impingement angle for ductile and brittle materials [4].]

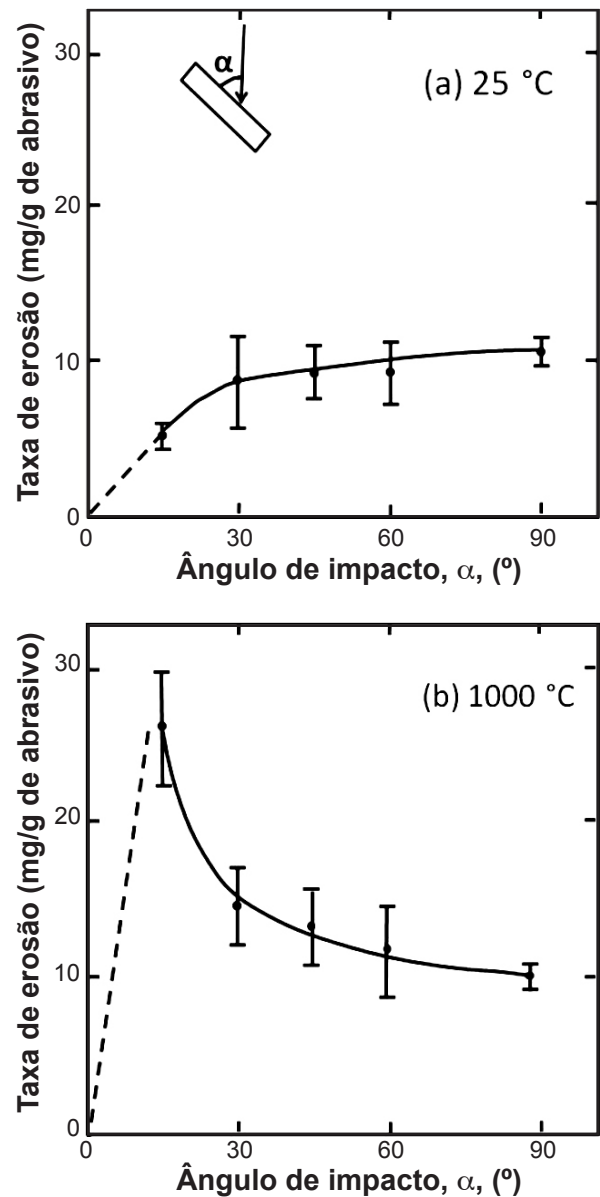


Figura 2: Taxa de erosão versus ângulo de impacto (a. 25 °C, b. 1000 °C) [6].

[Figure 2: Erosion rate versus impingement angle (a. 25 °C, b. 1000 °C) [6].]

apresentar comportamento característico de materiais dúteis dependendo da faixa de temperatura analisada [6], o que é conhecido como transição frágil-dútil [4]. Essa transição é ilustrada na Fig. 2, a qual destaca que o material refratário apresentou comportamento frágil quando ensaiado em temperatura ambiente e comportamento dútil quando a temperatura de ensaio foi de 1000 °C [6].

Wiederhorn observou também que quanto maior a resistência mecânica do material em função da temperatura, menor era o seu volume erodido, ou seja, maior a resistência a erosão. Entretanto, essa correlação foi modificada após a formação de fase líquida, faixa de temperatura na qual a resistência mecânica diminuiu, mas a resistência a erosão continuou a aumentar [6]. Isso é uma consequência do

amolecimento do material, o que é coerente com a transição frágil-dútil apresentada anteriormente. Com o aumento da temperatura, o material se torna mais dútil absorvendo mais efetivamente a energia cinética por meio da deformação plástica. Com isso a taxa de erosão geralmente diminui devido a maior dificuldade de iniciar a propagação de trincas [7], o que explica o fato desse material apresentar comportamento característico de materiais dúteis em temperaturas elevadas.

A Fig. 3 mostra que classificações de materiais refratários podem ser modificadas de acordo com a propriedade medida e a faixa de temperatura do ensaio. Os resultados apresentados são referentes a materiais refratários a base de bauxita com diferentes teores de SiC, que foram pré-queimados a 1200 °C. É possível observar que com relação à erosão a frio e o módulo de ruptura a frio, o material com 5%-p de SiC é superior quando comparado com aquele com 27%-p. Entretanto, a 1200 °C, analisando o módulo de ruptura a quente, essa classificação foi invertida uma vez que o refratário com 27%-p de SiC apresentou melhor desempenho. Com relação aos resultados de erosão, ambos os materiais apresentaram desempenho semelhantes em todas as temperaturas analisadas, exceto em temperatura ambiente [6].

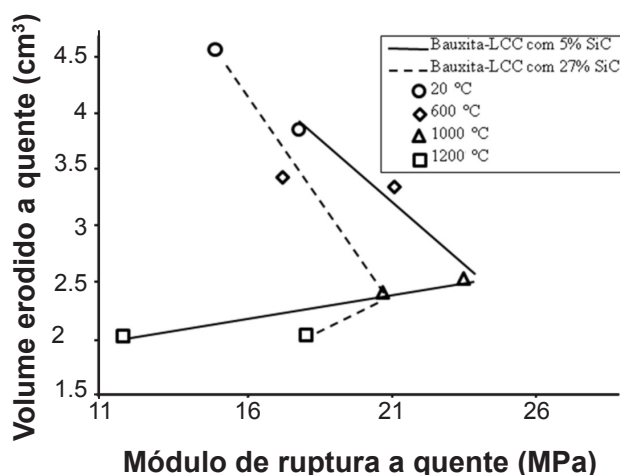


Figura 3: Volume erodido a quente versus módulo de ruptura a quente [7, adaptada].

[Figure 3: Hot volume loss versus hot modulus of rupture [7, adapted].]

Esses diferentes comportamentos dos materiais, em função da temperatura, mostram a importância do desenvolvimento de um equipamento de erosão a quente, o qual poderá melhor reproduzir as condições de trabalho do revestimento refratário, tornando os resultados muito mais adequados para o propósito designado.

A literatura apresenta várias propostas de desenvolvimento de erosímetros a quente [4, 7-9], entretanto, nenhum deles foi padronizado até o momento.

Portanto, esse trabalho apresenta um modelo adicional de erosímetro a quente que foi desenvolvido baseado em um erosímetro a frio, justamente por esse já ser normalizado. Os resultados obtidos fornecem uma análise mais adequada

dos materiais para aplicações sujeitas a desgaste por erosão e que operam em temperaturas elevadas, condições essas observadas em calcinadores de leito fluidizado e em diversas outras importantes aplicações industriais.

MATERIAIS E MÉTODOS

O erosímetro a quente desenvolvido passou previamente por uma etapa de calibração visando obter uma boa reprodutibilidade de resultados e garantir uma severidade de desgaste similar àquela obtida no erosímetro a frio quando os ensaios fossem realizados no erosímetro a quente, mas à temperatura ambiente. Em um segundo estágio ensaios foram feitos na tentativa de verificar a existência de alguma possível correlação entre o desgaste por erosão a quente e outras propriedades do material.

O material analisado foi um concreto refratário denso aluminoso (ligado com cimento de aluminato de cálcio) com 62%-p de Al_2O_3 e 35%-p de SiO_2 , atualmente aplicado em uma unidade de calcinação de leito fluidizado. As amostras foram pré-queimadas por 5 h a 200, 400, 600, 800 e 1000 °C.

Além da resistência à erosão a quente, a resistência à erosão a frio, a porosidade aparente, o módulo de ruptura a quente (HMoR) e o módulo de ruptura a frio (MoR) também foram avaliados. O teste de porosidade aparente foi feito de acordo com o princípio de Arquimedes. Após as medidas de peso seco, as amostras foram imersas em água e deixadas em condições de vácuo (aproximadamente -207 kN/m^2) por 1,5 h, de acordo com a norma ASTM C830. Na seqüência foram medidos os pesos imersos e úmidos. O módulo de ruptura a quente por flexão em três pontos foi analisado de acordo com a norma ASTM C583. Cinco amostras ($150 \times 25 \times 25 \text{ mm}^3$) para cada temperatura de teste foram ensaiadas com uma taxa de carregamento de 778 N/min (Netzsch MOE 422). Os ensaios foram realizados nas temperaturas de pré-queima das amostras. O módulo de ruptura a frio foi avaliado em 5 amostras ($150 \times 25 \times 25 \text{ mm}^3$), de acordo com a norma ASTM C133, com uma taxa de carregamento de 774 N/min (MTS 810). A resistência a erosão a frio foi medida em um equipamento padrão (Solotest, Brasil). Para cada temperatura de queima 4 amostras ($114 \times 114 \times 30 \text{ mm}^3$) foram testadas de acordo com a norma ASTM C704. Partículas de SiC com tamanho $< 600 \mu\text{m}$ e pressão de ar de 448 kN/m^2 foram usadas para os testes. O ângulo de impacto foi 90°.

Com relação aos ensaios de erosão a quente a literatura não apresenta um procedimento padrão. Os resultados apresentados nesse trabalho foram obtidos usando o equipamento desenvolvido no GEMM/UFSCar (Fig. 4). As amostras foram ensaiadas nas mesmas temperaturas nas quais foram previamente queimadas.

Visando realizar comparações futuras, alguns parâmetros de controle foram mantidos constantes de acordo com o ensaio de erosão a frio, como o tempo de ensaio ($7,50 \pm 0,25 \text{ min}$), a distância entre a amostra e o bico ejetor (200 mm), as dimensões da amostra ($114 \times 114 \times 30 \text{ mm}^3$) e a quantidade de partículas abrasivas (1 kg de SiC para cada ensaio). No

entanto, para obter resultados similares aqueles obtidos no erosímetro a frio, quando ambos os equipamentos efetuaram os ensaios em temperatura ambiente, a pressão do erosímetro a quente foi ajustada para $-41,2 \text{ kN/m}^2$.



Figura 4: Erosímetro a quente desenvolvido pelo GEMM, UFSCar.

[Figure 4: Hot erosion equipment developed at GEMM, UFSCar.]

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O projeto inicial do erosímetro a quente desenvolvido, cujo esquema está apresentado na Fig. 5, foi baseado em um erosímetro a frio padronizado. Entretanto, devido à elevada temperatura de ensaio e, conseqüentemente, diferente densidade do ar, foram necessárias algumas variações dimensionais no projeto do novo equipamento, além da necessidade do uso de materiais resistentes a temperaturas elevadas e da adaptação de um sistema para pré-aquecimento das partículas abrasivas. Adicionalmente, visando reduzir a necessidade de ciclos de aquecimento/resfriamento entre os testes e, deste modo, reduzir o tempo médio de ensaios, o forno onde as amostras são posicionadas foi projetado de forma a possibilitar o ensaio de quatro amostras sequencialmente, sem a necessidade de resfriamento e aquecimento entre esses ensaios.

Entretanto, todas essas modificações no projeto inicial resultaram em uma taxa de erosão distinta daquela desejada, ou seja, não era possível obter um volume erodido semelhante aquele obtido no erosímetro a frio, quando os ensaios eram realizados em temperatura ambiente. Assim, durante o estágio de calibração do equipamento, alguns

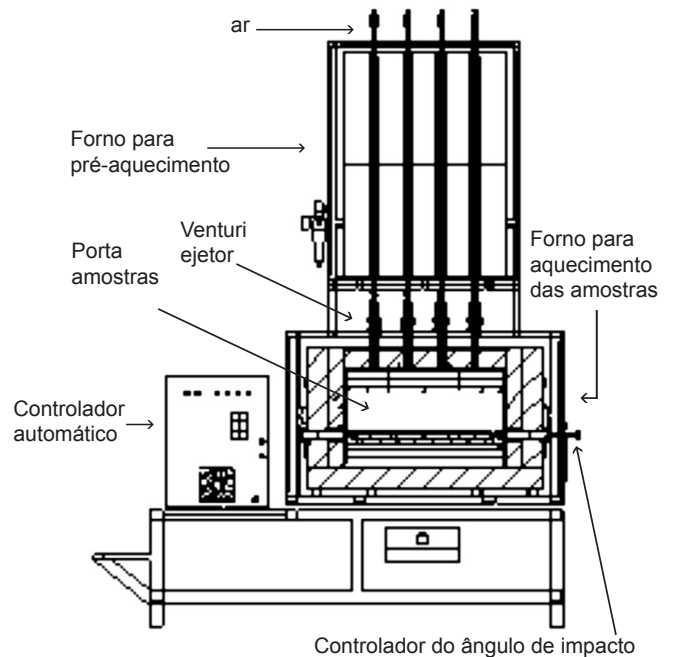


Figura 5: Esquema do erosímetro a quente (GEMM/UFSCar).

[Figure 5: Hot erosion equipment sketch (GEMM/UFSCar).]

parâmetros de controle foram reajustados visando igualar as taxas de erosão. Essa meta foi alcançada utilizando uma pressão de $-41,2 \text{ kN/m}^2$, que foi atingida por meio de alterações adicionais nas dimensões de algumas peças do equipamento. Outra meta da etapa de calibração foi garantir uma boa reprodutibilidade entre as quatro posições de ensaio. Para esse propósito foi estabelecido um desvio máximo de 10% quando amostras de placas de vidro fossem ensaiadas em temperatura ambiente. Ambas as metas foram alcançadas.

A Fig. 6 apresenta os resultados de volume erodido do concreto refratário analisado. O desvio padrão de ambos resultados foi menor que 10%, mesmo se tratando de uma cerâmica heterogênea, pois nesse caso um desvio padrão

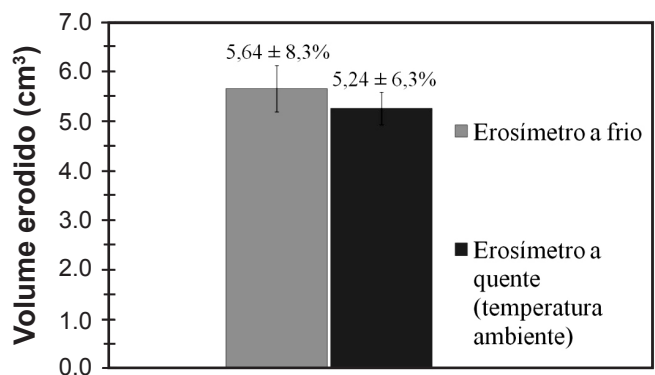


Figura 6: Volume erodido do concreto refratário para ensaios realizados em temperatura ambiente.

[Figure 6: Volume loss measured at room temperature for the refractory castable analyzed.]

maior poderia ser aceitável, uma vez que a saída de um agregado pode influenciar significativamente o valor do volume erodido, aumentando assim o desvio padrão.

Em uma segunda etapa, foi analisada a resistência à erosão do concreto refratário em função da sua porosidade e da sua resistência mecânica. Para esse material, a porosidade aparente aumentou com a temperatura de queima (Fig. 7). Conseqüentemente era esperado uma diminuição na resistência a erosão. Entretanto, de acordo com os resultados apresentados na Fig. 8, isso não aconteceu. Portanto, esse grau de variação na porosidade não foi suficiente para influenciar a resistência a erosão. Logo, para o material testado, outros parâmetros devem ser mais determinantes para a taxa de erosão que a porosidade.

Com relação à resistência mecânica, a Fig. 7 mostra que

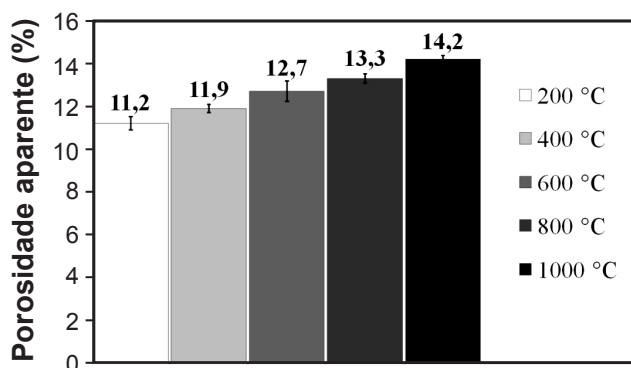


Figura 7: Porosidade aparente *versus* temperatura de queima para o concreto refratário analisado.

[Figure 7: Apparent porosity versus firing temperature for the refractory castable analyzed.]

o aumento na temperatura de queima é acompanhado do aumento da resistência mecânica e da resistência a erosão, tanto para os ensaios realizados em temperatura ambiente como para aqueles realizados em temperaturas elevadas. Portanto, nesse caso específico, o efeito mais determinante para o volume erodido não foi a porosidade, e sim a resistência mecânica (uma propriedade que, além da porosidade, é também influenciada pelo tamanho dos defeitos, forças de ligação, módulo elástico, entre outras características). Esse comportamento está de acordo com a correlação apresentada por Wiederhorn, na qual o aumento da resistência mecânica é seguido pelo aumento da resistência a erosão [6]. Entretanto, essa correlação pode ser modificada quando há formação de fase líquida, devido a transição frágil-dútil mencionada anteriormente. Para o material analisado, essa variação não foi observada uma vez que a formação de fase líquida ocorre acima de 1000 °C, de acordo com ensaios anteriores de resistência mecânica a quente realizado nessas condições. Adicionalmente, foi observado (Fig. 8) que quando o ensaio de erosão foi realizado em temperaturas elevadas, o volume erodido foi menor que aquele obtido em ensaios a frio, provavelmente devido a maior ductilidade do material em temperaturas elevadas.

Portanto, devido a essa diferença de comportamento

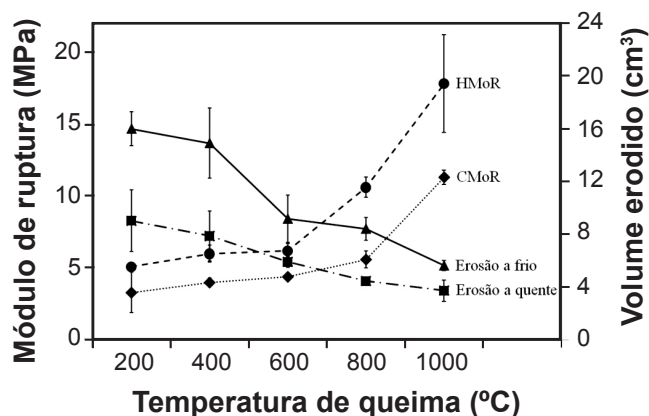


Figura 8: Resistência mecânica e volume erodido *versus* temperatura de queima ou de ensaio para o concreto refratário analisado.

[Figure 8: Strength and volume loss versus firing or testing temperature for the refractory castable analyzed.]

de acordo com a temperatura e ao fato de ser aceitável um maior desvio padrão para resultados de erosão de refratários, materiais que apresentam desempenho muito distinto em temperatura ambiente, podem apresentar resistência a erosão similar em temperatura elevada. Este aspecto afetará diretamente na escolha do material em processos de seleção de refratários quando se trata de aplicações em temperaturas elevadas.

CONCLUSÕES

O equipamento desenvolvido mostrou ser confiável e adequado para a avaliação e seleção de materiais refratários cuja aplicação envolve desgaste erosivo em temperaturas elevadas. Além disso, como o ensaio de erosão pode fornecer diferentes classificações de materiais de acordo com a faixa de temperatura e, por melhor reproduzir a realidade das condições de aplicação, o uso desta técnica irá propiciar a escolha de materiais com a melhor relação custo/benefício para a indústria do alumínio e petroquímica.

AGRADECIMENTOS

Aos membros do GEMM, Petrobrás, Alcoa, Saint Gobain, Treibacher e ao CNPq pelo apoio dado durante a realização desse trabalho.

REFERÊNCIAS

- [1] D. A. Lopes, V. C. Pandolfelli, *Revestimento refratário para unidades de calcinação de alumina em leito fluidizado: uma abordagem sistêmica*, Diss. Mestrado em Ciência e Engenharia dos Materiais, UFSCar, S. Carlos, SP (2005).
- [2] L. R. G. Gonçalves, P. R. T. Tiba, B. H. Teider, C. Brandt, J. B. Gallo, V. C. Pandolfelli, *Seleção de materiais refratários para calcinadores de leito fluidizado*, Anais 53º Cong. Bras. Cerâmica, Guarujá, SP (2009).

- [3] S. Wiederhorn, *Erosion of Castable Refractories*, *Refractories Appl.* **2**, 1 (1997) 2-6.
- [4] H. Wensink, M. C. Elwenspoe, *A closer look at the ductile-brittle transition in solid particle erosion*, *Wear* **253** (2002) 1035-1043.
- [5] I. Finnie, *Some reflections on the past and future of erosion*, *Wear* **186-187** (1995) 1-10.
- [6] S. M. Wiederhorn, D. E. Roberts, *A technique to investigate high temperature erosion of refractories*, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **55**, 2 (1976) 185-189.
- [7] C. Brüggmann, O. Krause, J. Pötschke, R. Simmat, *High temperature abrasion resistance of cement-based refractories*, in: *Int. Feuerfest-kolloquium*, Aachen, Alemanha (2005) 35-39.
- [8] U. Engman, *Erosion testing of refractories – A new testing procedure*, *Wear* **186-187** (1995) 215-223.
- [9] R. Simmat, C. Brüggmann, O. Krause, J. Pötschke, *High temperature abrasion resistance of refractory products*, in *Proc. UNITECR'07*, Dresden, Alemanha (2007) 514-517. (Rec. 28/06/2009, Ac. 28/06/2009)